

(5)

Conn. US 2004/0024065 A1 and  
US 2005/0261365 A1

(19) 日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-221521  
(P2003-221521A)

(43) 公開日 平成15年8月8日(2003.8.8)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード(参考)
C 09 B 67/46		C 09 B 67/46	A 2 C 05 6
B 41 J 2/01		B 41 M 5/00	E 2 H 08 6
B 41 M 5/00		C 09 B 47/20	4 J 03 9
C 09 B 47/20		47/26	
47/26		C 09 D 11/00	

審査請求 未請求 請求項の数3 OL (全22頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-21652(P2002-21652)

(71) 出願人 000005201

富士写真フィルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(22) 出願日 平成14年1月30日(2002.1.30)

(72) 発明者 石塚 孝宏

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フィルム株式会社内

(74) 代理人 100105647

弁理士 小栗 昌平 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 着色微粒子分散物、これを用いたインク、及びインクジェット記録方法

## (57) 【要約】

【課題】 取扱性、臭気、安全性を備え、筆記用水性インク、水性印刷インク、情報記録用インク等に好適であり、分散粒子の粒径が小さく、分散物の分散安定性及び保存安定性に優れる着色微粒子分散物を提供し、該分散物を含有するインク、該インクを用いたインクジェット記録方法を提供すること。

【解決手段】 油溶性ポリマーと、酸化電位が1.0V (vs SCE) よりも貴であるフタロシアニン着色剤とを含む着色微粒子が水性媒体に分散された着色微粒子分散物、該着色微粒子分散物を含有するインク、及び該インクを用いて被記録材に画像記録を行う工程を含むインクジェット記録方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 油溶性ポリマーと、酸化電位が1.0V (vs SCE) よりも貴であるフタロシアニン着色剤とを含む着色微粒子が水性媒体に分散されたことを特徴とする着色微粒子分散物。

【請求項2】 請求項1に記載の着色微粒子分散物を含有することを特徴とするインク。

【請求項3】 請求項2に記載のインクを用いて被記録材に画像記録を行う工程を含むことを特徴とするインクジェット記録方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、フタロシアニン着色剤を含有する水系の着色微粒子分散物、前記着色微粒子分散物を含有してなるインク、及び前記インクを用いたインクジェット記録方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、コンピューターの普及に伴い、インクジェットプリンターがオフィスだけでなく家庭でも、紙、フィルム、布等の印字等に広く利用されている。インクジェット記録用インクとしては、油性インク、水性インク、固体状インクが知られているが、これらの中でも、製造容易性、取扱性、臭気性、安全性等の点で水性インクが有利であり、水性インクが主流となっている。

【0003】 しかし、前記水性インクの多くは、分子状態で溶解する水溶性染料を用いているため、透明性及び色濃度が高いという利点があるものの、染料が水溶性であるため耐水性が悪く、いわゆる普通紙に印字すると滲み(ブリード)を生じて著しく印字品質が低下したり、耐光性が悪く、更に、表面に多孔質無機微粒子を含むインク受容層を設けた記録紙(以下、「写真画質用紙」ということがある。)においては、酸化性ガス(SO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>、オゾン等)の影響により画像保存性が著しく悪いという欠点を有していた。

【0004】 そこで、前記問題を解決する目的で顔料や分散染料を用いた水性インクが、例えば、特開昭56-157468号、特開平4-18468号、同10-110126号、同10-195355号等の各公報において提案されている。ところが、これらの水性インクの場合、耐水性はある程度向上するものの十分とはい難く、前記水性インク中の顔料や分散染料の分散物の保存安定性に欠け、インク吐出口での目詰まりを起こし易い等の問題がある。更に、写真画質用紙においては、前記顔料や染料を用いたインクは染み込性に乏しく、手で擦ると表面から前記顔料や染料が剥離し易いという問題もある。

【0005】 一方、特開昭58-45272号、特開平6-340835号、同7-268254号、同7-268257号、同7-268260号の各公報には、ウ

レタンやポリエステル分散物粒子に染料を内包させる方法が提案されている。しかしながら、前記方法により得られたインクジェット用インクの場合、色調が不十分であり、色再現性が十分でなく、退色も十分でない。さらに、写真画質用紙に印字した場合、消しゴムなどによる耐擦過性が十分でない。

【0006】 以上の通り、取扱性、臭気、安全性を具備すると共に、分散粒子の粒径が小さく、分散物の分散安定性及び保存安定性に優れ、従って、インクに適用した場合に、ノズル先端での目詰まりがなく吐出安定性に優れ、紙依存性がなく発色性、色調(色相)に優れ、前記写真画質用紙を用いた場合でもインク浸透性に優れ、印字後の耐水性、特に画像保存性、耐擦過性に優れ、高濃度で高画質の記録を可能とする着色微粒子分散物は未だ提供されていないのが現状である。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、前記従来における諸問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明は、取扱性、臭気、安全性を備え、筆記用(水性)インク、水性印刷インク、情報記録用インク等に好適であり、分散粒子の粒径が小さく、分散物の分散安定性及び保存安定性に優れる着色微粒子分散物を提供することを目的とする。本発明は、サーマル、圧電、電界または音響インクジェット方式に好適であり、取扱性、臭気、安全性を備え、分散粒子の粒径が小さく、分散物の分散安定性及び保存安定性に優れ、ノズル先端での目詰まりの発生が少なく、紙依存性がなく、任意に選択した紙に印字した際の発色性・色調に優れ、写真画質用紙へのインク浸透性にも優れ、記録後の耐水性、特に画像保存性、耐擦過性に優れ、高濃度かつ高画質に記録しうるインクジェット記録用インクを提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】 前記課題を解決するための手段は、以下の通りである。即ち、

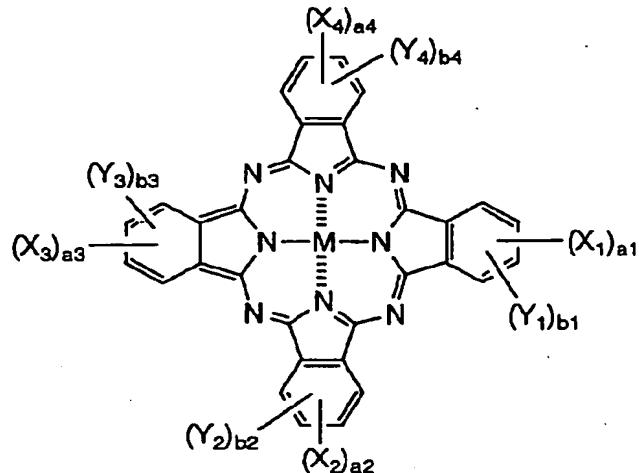
(1) 油溶性ポリマーと、酸化電位が1.0V (vs SCE) よりも貴であるフタロシアニン着色剤とを含む着色微粒子が水性媒体に分散されたことを特徴とする着色微粒子分散物。

【0009】 (2) フタロシアニン着色剤が下記一般式(A-1)で表されることを特徴とする前記(1)記載の着色微粒子分散物。

## 【化1】

3  
一般式 (A-I)

4



一般式 (A-I) 中、 $X_1$ 、 $X_2$ 、 $X_3$  および  $X_4$  は、それぞれ独立に、 $-SO-Z$ 、 $-SO_2-Z$ 、 $-SO_2NR_1$ 、 $R_2$  およびスルホ基から選択される基を表す。ここで、 $Z$  は置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、または置換もしくは無置換のヘテロ環基を表す。 $R_1$ 、 $R_2$  は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、または置換もしくは無置換のヘテロ環基を表す。ただし  $R_1$ 、 $R_2$  の両方が水素原子であることはない。 $M$  は、水素原子、金属元素、金属酸化物、金属水酸化物または金属ハロゲン化物を表す。 $Y_1$ 、 $Y_2$ 、 $Y_3$  および  $Y_4$  は、それぞれ独立に、水素原子または一価の置換基を表す。 $a_1 \sim a_4$ 、 $b_1 \sim b_4$  は、 $X_1 \sim X_4$ 、 $Y_1 \sim Y_4$  の数を表し、それぞれ独立に、0 ～ 4 の整数である。ただし、 $a_1 \sim a_4$  の総和は 2 以上 16 以下である。

(3) 油溶性ポリマーにおける解離性基の含有量が、0.2 mmol/g 以上 4.0 mmol/g 以下であることを特徴とする前記 (1) または (2) に記載の着色微粒子分散物。

(4) 油溶性ポリマーの解離性基がカルボキシル基及びスルホン酸基の少なくとも一方である前記 (1) ～ (3) のいずれかに記載の着色微粒子分散物。

(5) 油溶性ポリマーがビニルポリマーであることを特徴とする前記 1 および前記 (1) ～ (4) のいずれかに記載の着色微粒子分散物。

(6) 前記 (1) ～ (5) のいずれかに記載の着色微粒子分散物を含有してなることを特徴とするインク。

(7) (6) に記載のインクを用いて被記録材に画像記録を行う工程を含むことを特徴とするインクジェット

記録方法。

## 【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明の着色微粒子分散物、インクジェット用インク及びインクジェット記録方法について説明する。

【0011】(着色微粒子分散物) 前記本発明の着色微粒子分散物は、フタロシアニン着色剤と油溶性ポリマーとを少なくとも含む着色微粒子を水性媒体に分散してなり、前記着色微粒子分散物は、沸点 150°C 以上の疎水性高沸点有機溶媒やシアン以外の色にする、あるいは色調の調節のためにその他の着色剤が含まれていても良い。更に詳しく述べると、前記着色微粒子分散物とは、フタロシアニン着色剤と油溶性ポリマーと、必要に応じて疎水性高沸点有機溶媒やその他の着色剤が、水性媒体中に微粒子状の油滴として分散された、いわゆる乳化分散物状態になっているものである。なお、本発明における「水性媒体」とは、水又は水と少量の水混和性有機溶剤との混合物に、必要に応じて添加剤などを添加したものを意味する。

## -フタロシアニン着色剤-

本発明で用いるフタロシアニン着色剤には、求電子剤であるオゾンとの反応性を下げるために、フタロシアニン骨格に電子求引性基を導入して酸化電位を 1.0 V (vs SCE) よりも貴とすることが望ましい。酸化電位は貴であるほど好ましく、酸化電位が 1.1 V (vs SCE) よりも貴であるものがより好ましく、1.2 V (vs SCE) より貴であるものが最も好ましい。

【0012】酸化電位の値 ( $E_{ox}$ ) は当業者が容易に測定することができる。この方法に関しては、例えば P. De la hay 著 “New Instrumental Methods in Electrochemistry” (1954 年 Interscience Publishers 社刊) や A. J. Bard 他著 “Electrochemical Methods” (19

80年 John Wiley & Sons社刊)、藤嶋昭他著“電気化学測定法”(1984年技報堂出版社刊)に記載されている。

【0013】具体的に酸化電位は、過塩素酸ナトリウムや過塩素酸テトラプロピルアンモニウムといった支持電解質を含むジメチルホルムアミドやアセトニトリルのような溶媒中に、被験試料を $1 \times 10^{-4}$ ~ $1 \times 10^{-6}$ モル/リットル溶解して、サイクリックボルタンメトリーや直流ポーラログラフィーを用いてSCE(飽和カロメル電極)に対する値として測定する。この値は、液間電位差や試料溶液の液抵抗などの影響で、数10ミルボルト程度偏位することがあるが、標準試料(例えばハイドロキノン)を入れて電位の再現性を保証することができる。なお、電位を一義的に規定するため、本発明では、 $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$ の過塩素酸テトラプロピルアンモニウムを支持電解質として含むジメチルホルムアミド中(染料の濃度は $0.001 \text{ mol dm}^{-3}$ )で直流ポーラログラフィーにより測定した値(v<sub>s</sub> SCE)を染料の酸化電位とする。

【0014】E<sub>ox</sub>の値は試料から電極への電子の移りやすさを表し、その値が大きい(酸化電位が貴である)ほど試料から電極への電子が移りにくい、言い換えれば、酸化されにくいことを表す。化合物の構造との関連では、電子求引性基を導入することにより酸化電位はより貴となり、電子供与性基を導入することにより酸化電位はより卑となる。本発明では、求電子剤であるオゾンとの反応性を下げるために、フタロシアニン骨格に電子求引性基を導入して酸化電位をより貴とすることが望ましい。従って、置換基の電子求引性や電子供与性の尺度であるハメットの置換基定数σ<sub>p</sub>値を用いれば、スルフィニル基、スルホニル基、スルファモイル基のようにσ<sub>p</sub>値が大きい置換基を導入することにより酸化電位をより貴とができると言える。

【0015】本発明に用いるフタロシアニン着色剤としては、前記一般式(A-I)で表されるフタロシアニン着色剤を用いることが好ましい。上記一般式(A-I)において、X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub>、X<sub>3</sub>およびX<sub>4</sub>は、それぞれ独立に、-SO-Z、-SO<sub>2</sub>-Z、-SO<sub>2</sub>NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>及びスルホ基から選択された基を表す。Zは、それぞれ独立に、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、または置換もしくは無置換のヘテロ環基を表し、特に置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、または置換もしくは無置換のヘテロ環基が好ましく、その中でも置換アルキル基、置換アリール基、または置換ヘテロ環基が最も好ましい。

【0016】R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換

のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロ環基を表し、特に水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロ環基が好ましく、その中でも水素原子、置換アルキル基、置換アリール基、置換ヘテロ環基が最も好ましい。ただし、R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>の両方が水素原子であることはない。上記の置換もしくは無置換の、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、またはアリール基等の具体例は後掲の(置換基の具体例)の項に記載のものが挙げられる。

【0017】R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>およびZが表すヘテロ環基としては、5員または6員環のものが好ましく、それらは更に縮環していてもよい。また、芳香族ヘテロ環であっても非芳香族ヘテロ環であっても良い。以下に、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>およびZで表されるヘテロ環基を、置換位置を省略してヘテロ環の形で例示するが、置換位置は限定されるものではなく、例えばピリジンであれば、2位、3位、4位で置換することが可能である。

(ヘテロ環基の具体例)ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、トリアジン、キノリン、イソキノリン、キナゾリン、シンノリン、フタラジン、キノキサリン、ピロール、インドール、フラン、ベンゾフラン、チオフェン、ベンゾチオフェン、ピラゾール、イミダゾール、ベンズイミダゾール、トリアゾール、オキサゾール、ベンズオキサゾール、チアゾール、ベンゾチアゾール、イソチアゾール、ベンズイソチアゾール、チアジアゾール、イソオキサゾール、ベンズイソオキサゾール、ピロリジン、ピペラジン、ピペラジン、イミダゾリジン、チアゾリンなど。中でも、芳香族ヘテロ環基が好ましく、その好ましい例を先と同様に例示すると、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、トリアジン、ピラゾール、イミダゾール、ベンズイミダゾール、トリアゾール、チアゾール、ベンゾチアゾール、イソチアゾール、ベンズイソチアゾール、チアジアゾールが挙げられる。それらはさらに後述する置換基を有していてもよい。

【0018】Y<sub>1</sub>、Y<sub>2</sub>、Y<sub>3</sub>およびY<sub>4</sub>は、各々独立に、水素原子または一価の置換基を表す。Y<sub>1</sub>、Y<sub>2</sub>、Y<sub>3</sub>およびY<sub>4</sub>で表される一価の置換基としては、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基、アリールアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホニアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイ

ルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、ホスホリル基、アシル基、カルボキシル基、またはスルホ基を挙げることができ、各々はさらに置換基を有していてもよい。

【0019】なかでも、Y<sub>1</sub>、Y<sub>2</sub>、Y<sub>3</sub>およびY<sub>4</sub>としては、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シアノ基、アルコキシ基、アミド基、ウレド基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基が好ましく、特に水素原子、ハロゲン原子、シアノ基が好ましく、水素原子が最も好ましい。

【0020】Z、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、Y<sub>1</sub>、Y<sub>2</sub>、Y<sub>3</sub>およびY<sub>4</sub>が更に置換基を有することが可能な基であるときは、以下のような置換基を更に有してもよい。

(置換基の具体例) ハロゲン原子（例えば、塩素原子、臭素原子）、炭素数1～12の直鎖あるいは分岐鎖アルキル基、炭素数7～18のアラルキル基、炭素数2～12のアルケニル基、炭素数2～12の直鎖あるいは分岐鎖アルキニル基、炭素数3～12の直鎖あるいは分岐鎖シクロアルキル基、炭素数3～12の直鎖あるいは分岐鎖シクロアルケニル基など（例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、t-ブチル、2-メタンスルホニルエチル、3-フェノキシプロピル、トリフルオロメチル、シクロペンチル）、アリール基（例えば、フェニル、4-t-ブチルフェニル、2, 4-ジ-t-アミルフェニル）、ヘテロ環基（例えば、イミダゾリル、ピラゾリル、トリアゾリル、2-フリル、2-チエニル、2-ピリミジニル、2-ベンゾチアゾリル）、シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、カルボキシ基、アミノ基、アルキルオキシ基（例えば、メトキシ、エトキシ、2-メトキシエトキシ、2-メタンスルホニルエトキシ）、アリールオキシ基（例えば、フェノキシ、2-メチルフェノキシ、4-t-ブチルフェノキシ、3-ニトロフェノキシ、3-t-ブチルオキシカルバモイルフェノキシ、3-メトキシカルバモイル）、アシルアミノ基（例えば、アセトアミド、ベンズアミド、4-(3-t-ブチル-4-ヒドロキシフェノキシ)ブタシアミド）、アルキルアミノ基（例えば、メチルアミノ、ブチルアミノ、ジエチルアミノ、メチルブチルアミノ）、アニリノ基（例えば、フェニルアミノ、2-クロロアニリノ）、ウレド基（例えば、フェニルウレド、メチルウレド、N, N-ジブチルウレド）、スルファモイルアミノ基（例えば、N, N-ジブロピルスルファモイルアミノ）、アルキルチオ基（例えば、メチルチオ、オクチルチオ、2-フェノキシエチルチオ）、アリールチオ基（例えば、フェニルチオ、2-ブトキシ-5-t-オクチルフェニルチオ、2-カルボキシフェニルチオ）、アルキルオキシカルボニルアミノ基（例えば、メトキシカルボニルアミノ）、スルホンアミド基（例えば、メタン

スルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド、p-トルエンスルホンアミド）、カルバモイル基（例えば、N-エチルカルバモイル、N, N-ジブチルカルバモイル）、スルファモイル基（例えば、N-エチルスルファモイル、N, N-ジブロピルスルファモイル、N-フェニルスルファモイル）、スルホニル基（例えば、メタンスルホニル、オクタンスルホニル、ベンゼンスルホニル、トルエンスルホニル）、アルキルオキシカルボニル基（例えば、メトキシカルボニル、ブチルオキシカルボニル）、ヘテロ環オキシ基（例えば、1-フェニルテトラゾール-5-オキシ、2-テトラヒドロピラニルオキシ）、アゾ基（例えば、フェニルアゾ、4-メトキシフェニルアゾ、4-ビバロイルアミノフェニルアゾ、2-ヒドロキシ-4-ブロパノイルフェニルアゾ）、アシルオキシ基（例えば、アセトキシ）、カルバモイルオキシ基（例えば、N-メチルカルバモイルオキシ、N-フェニルカルバモイルオキシ）、シリルオキシ基（例えば、トリメチルシリルオキシ、ジブチルメチルシリルオキシ）、アリールオキシカルボニルアミノ基（例えば、フェノキシカルボニルアミノ）、イミド基（例えば、N-スクシンイミド、N-フタルイミド）、ヘテロ環チオ基（例えば、2-ベンゾチアゾリルチオ、2, 4-ジーフエノキシ-1, 3, 5-トリアゾール-6-チオ、2-ピリジルチオ）、スルフィニル基（例えば、3-フェノキシプロピルスルフィニル）、ホスホニル基（例えば、フェノキシホスホニル、オクチルオキシホスホニル、フェニルホスホニル）、アリールオキシカルボニル基（例えば、フェノキシカルボニル）、アシル基（例えば、アセチル、3-フェニルブロパノイル、ベンゾイル）、イオン性親水性基（例えば、カルボキシル基、スルホ基、および4級アンモニウム基）が挙げられる。

【0021】a<sub>1</sub>～a<sub>4</sub>、b<sub>1</sub>～b<sub>4</sub>は、X<sub>1</sub>～X<sub>4</sub>、Y<sub>1</sub>～Y<sub>4</sub>の数を表わし、それぞれ独立に0～4の整数である。また、既に定義したことから当然に、a<sub>1</sub>、b<sub>1</sub>は、a<sub>1</sub>+b<sub>1</sub>=4の関係を満たす、それぞれ独立の0～4の整数である。ただし、a<sub>1</sub>～a<sub>4</sub>の総和は2以上とする。特に好ましいのは、a<sub>1</sub>が1または2であり、b<sub>1</sub>が3または2である組み合わせであり、その中でもa<sub>1</sub>が1であり、b<sub>1</sub>が3である組み合わせが最も好ましい。

【0022】a<sub>1</sub>およびb<sub>2</sub>、a<sub>2</sub>およびb<sub>3</sub>、a<sub>3</sub>およびb<sub>4</sub>の各組み合わせにおいても、a<sub>1</sub>およびb<sub>1</sub>の場合と同様の関係であり、好ましい組み合わせも同様である。

【0023】Mは、水素原子、金属元素、金属酸化物、金属水酸化物または金属ハロゲン化物を表す。

【0024】好ましいMについては、水素原子の他、金属原子として、Li、Na、K、Mg、Ti、Zr、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi等が、酸化物として、VO、GeO等が、水酸化物として、Si(OH)<sub>2</sub>、Cr(OH)<sub>3</sub>、Sn(OH)<sub>2</sub>等が、さらに、

ハロゲン化物として、 $\text{AlCl}_3$ 、 $\text{SiCl}_4$ 、 $\text{VC}_1$ 、 $\text{VCl}_3$ 、 $\text{VOC}_1$ 、 $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{GaCl}_3$ 、 $\text{ZrCl}_4$ 等が挙げられる。なかでも特に、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Al}$ 等が好ましく、 $\text{Cu}$ が最も好ましい。

【0025】また、 $\text{L}$ （2価の連結基）を介して $\text{Pc}$ （フタロシアニン環）が2量体（例えば、 $\text{Pc}-\text{M}-\text{L}-\text{M}-\text{Pc}$ ）または3量体を形成してもよく、その時の $\text{M}$ はそれぞれ同一であっても異なるものであってもよい。

【0026】 $\text{L}$ で表される2価の連結基は、オキシ基 $-\text{O}-$ 、チオ基 $-\text{S}-$ 、カルボニル基 $-\text{CO}-$ 、スルホニル基 $-\text{SO}_2-$ 、イミノ基 $-\text{NH}-$ 、またはメチレン基 $-\text{CH}_2-$ が好ましい。

【0027】一般式（A-I）で表されるフタロシアニン着色剤として特に好ましい組み合わせは以下の通りである。

【0028】 $\text{X}_1 \sim \text{X}_4$ は、それぞれ独立に、 $-\text{SO}_2-$ 、 $\text{Z}$ または $-\text{SO}_2\text{NR}_1\text{R}_2$ であることが特に好ましい。 $\text{Z}$ は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロ環基が好ましく、その中でも置換アルキル基、置換アリール基、置換ヘテロ環基が最も好ましい。 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロ環基が好ましく、その中でも水素原子、置換アルキル基、置換アリール基、置換ヘテロ環基が最も好ましい。 $\text{Y}_1 \sim \text{Y}_4$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シアノ基、アルコキシ基、アミド基、ウレイド基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基。

一般式（A-II）

\* 基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、およびスルホ基が好ましく、特に水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、カルボキシル基、およびスルホ基が好ましく、水素原子が最も好ましい。 $\text{a}_1 \sim \text{a}_4$ は、それぞれ独立に、1または2であることが好ましく、特に1であることが好ましい。 $\text{b}_1 \sim \text{b}_4$ は、それぞれ独立に、3または2であることが好ましく、特に3であることが好ましい。 $\text{M}$ は、水素原子、金属元素、金属酸化物、金属水酸化物またはハロゲン化物を表し、特に $\text{Cu}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Al}$ が好ましく、なかでも特に特に $\text{Cu}$ が最も好ましい。

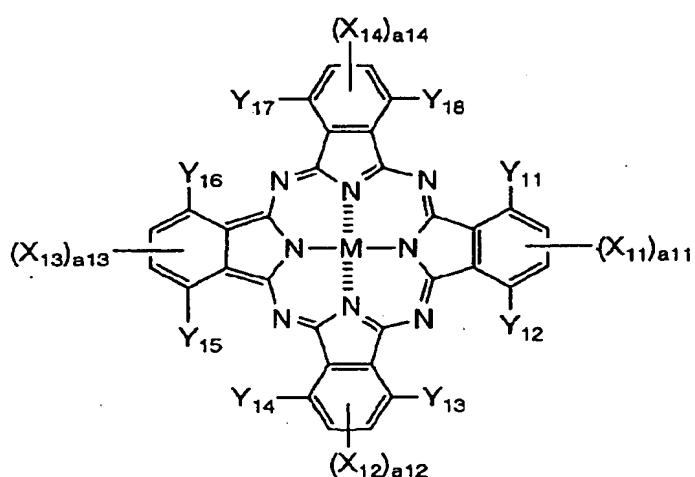
10 一般式（A-I）で表されるフタロシアニン着色剤は、イオン性親水性基を含むことが好ましく、フタロシアニン着色剤一分子中、イオン性親水性基を少なくとも4個以上有するものがより好ましく、特に、イオン性親水性基がスルホ基であるのが好ましい、その中でもスルホ基を少なくとも4個以上有するものが最も好ましい。

【0029】一般式（A-I）で表される化合物の好ましい基の組み合わせについては、種々の基の少なくとも1つが上記の好ましい基である化合物が好ましく、より多くの種々の基が上記の好ましい基である化合物がより好ましく、全ての基が上記の好ましい基である化合物が最も好ましい。

20 【0030】一般式（A-I）で表されるフタロシアニン着色剤の中でも、下記一般式（A-II）で表される構造のフタロシアニン着色剤が更に好ましい。以下に本発明の一般式（A-II）で表されるフタロシアニン着色剤について詳しく述べる。

【0031】

【化2】



【0032】上記一般式（A-II）において、 $\text{X}_{11} \sim \text{X}_{14}$ 、 $\text{Y}_{11} \sim \text{Y}_{14}$ は、一般式（A-I）の中の $\text{X}_1 \sim \text{X}_4$ 、 $\text{Y}_1 \sim \text{Y}_4$ とそれぞれ同義であり、好ましい例も同じである。また、 $\text{M}$ は一般式（I）中の $\text{M}$ と同義であり、好ま

しい例も同様である。

【0033】一般式（A-II）中、 $\text{a}_{11} \sim \text{a}_{14}$ はそれぞれ独立に1または2の整数を表し、特に好ましいのは $50 4 \leq \text{a}_{11} + \text{a}_{12} + \text{a}_{13} + \text{a}_{14} \leq 6$ を満たすことであり、そ

の中でも特に好ましいのは  $a_{11} = a_{12} = a_{13} = a_{14} = 1$  のときである。

【0034】一般式 (A-II) で表されるフタロシアニン染料の中でも、特に好ましい置換基の組み合わせは、以下の通りである。

【0035】 $X_{11} \sim X_{14}$  は、それぞれ独立に、 $-SO_2-$   $-Z$  または  $-SO_2NR_1R_2$  が特に好ましい。Zは、それぞれ独立に、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロ環基が好ましく、その中でも置換アルキル基、置換アリール基、置換ヘテロ環基が最も好ましい。 $R_1$ 、 $R_2$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロ環基が好ましく、その中でも水素原子、置換アルキル基、置換アリール基、置換ヘテロ環基が最も好ましい。ただし、 $R_1$ 、 $R_2$ が共に水素原子であることはない。 $Y_{11} \sim Y_{14}$  は、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シアノ基、アルコキシ基、アミド基、ウレイド基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、またはスルホ基が好ましく、特に水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、カルボキシル基およびスルホ基が好ましく、水素原子が最も好ましい。 $a_{11} \sim a_{14}$  は、それぞれ独立に、1 または 2 であることが好ましく、特に全てが 1 であることが好ましい。Mは、水素原子、金属元素、金属酸化物、金属水酸化物または金属ハロゲン化物を表し、特に Cu、Ni、Zn、Al が好ましく、なかでも特に Cu が最も好ましい。一般式 (A-II) で表されるフタロシアニン染料がイオン性親水性基を含む場合には、フタロシアニン染料一分子中、イオン性親水性基を少なくとも 4 個以上有するものがより好ましい。置換基としてのイオン性親水性基には、スルホ基、ホスホノ基、カルボキシル基および 4 級アンモニウムが含まれる。カルボキシル基およびスルホ基は塩の状態であってもよく、塩を形成する対イオンの例には、アルカリ金属イオン (例、ナトリウムイオン、カリウムイオン) および有機カチオン (例、テトラメチルグアニジ

ニウムイオン) が含まれる。中でも、スルホ基およびカルボキシル基が好ましい。さらに、イオン性親水性基がスルホ基であるのが最も好ましい。

【0036】一般式 (A-II) で表される化合物の好ましい基の組み合わせについては、種々の基の少なくとも 1 つが上記の好ましい基である化合物が好ましく、より多くの種々の基が上記の好ましい基である化合物がより好ましく、全ての基が上記の好ましい基である化合物が最も好ましい。

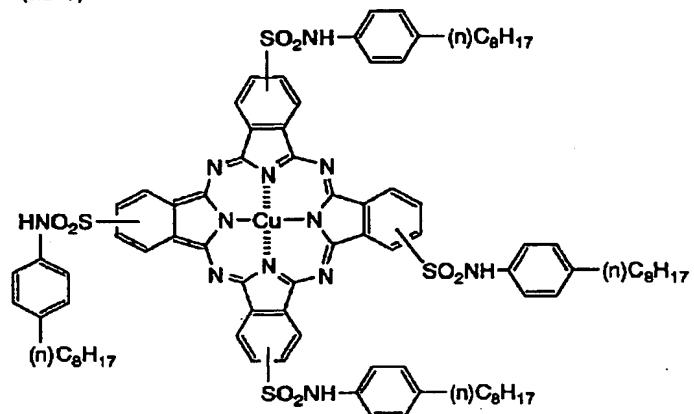
10 【0037】また、スルフィニル基、スルホニル基、スルファモイル基のような電子吸引性基を、フタロシアニンの各ベンゼン環に少なくとも一つずつ、 $\sigma$  p 値の合計で 1.6 以上となるように導入することが好ましい。

【0038】ハメットの置換基定数  $\sigma$  p 値について若干説明する。ハメット則は、ベンゼン誘導体の反応又は平衡に及ぼす置換基の影響を定量的に論ずるために 1935 年 L. P. Hammett により提唱された経験則であるが、これは今日広く妥当性が認められている。ハメット則に求められた置換基定数には  $\sigma$  p 値と  $\sigma$  m 値があり、これらの値は多くの一般的な成書に見出しができるが、例えば、J. A. Dean 編、「Lang's Handbook of Chemistry」第 12 版、1979 年 (Mc Graw-Hill) や「化学の領域」増刊、122 号、96～103 頁、1979 年 (南光堂) に詳しい。フタロシアニン着色剤は水性媒体に溶けないことが必須である。フタロシアニン着色剤は油溶性ポリマーや疎水性高沸点有機溶媒に溶解してもしなくても良いが、着色微粒子分散物の安定性や耐擦過性の点から、油溶性ポリマーや疎水性高沸点有機溶媒との相溶性が良いことが好ましい。

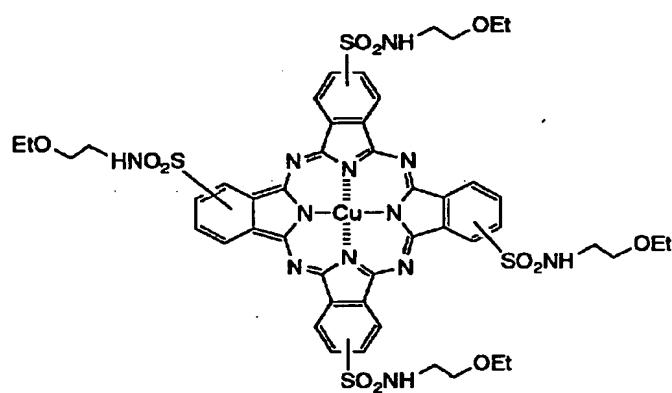
【0039】前記一般式 (A-I) および (A-II) で表されるフタロシアニン着色剤の具体例 (例示化合物 A I-1～A I-3 および A II-1～A II-28) を下記に示すが、本発明に用いられるフタロシアニン染料は、下記の例に限定されるものではない。

【0040】

【化 3】

13  
(AI-1)

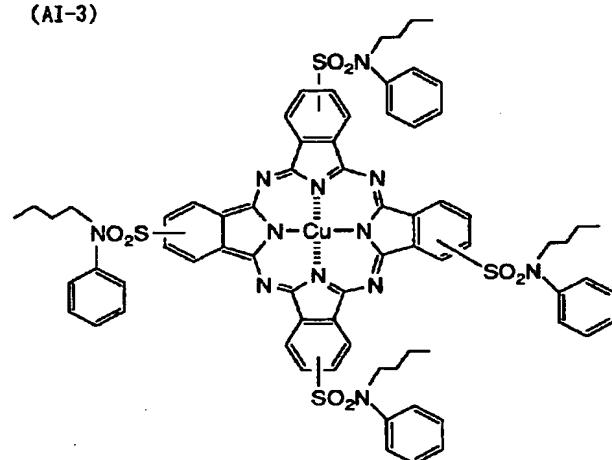
(AI-2)



【0041】

(AI-3)

\* \* 【化4】

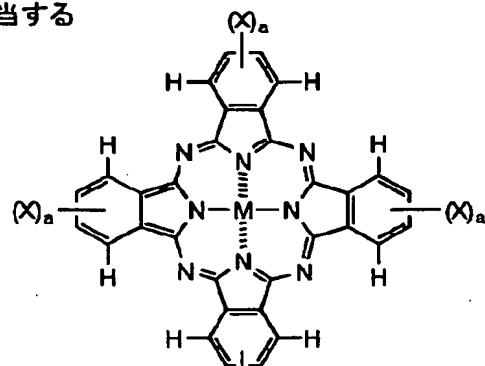


【0042】

【表1】

15  
一般式Ⅱに該当する

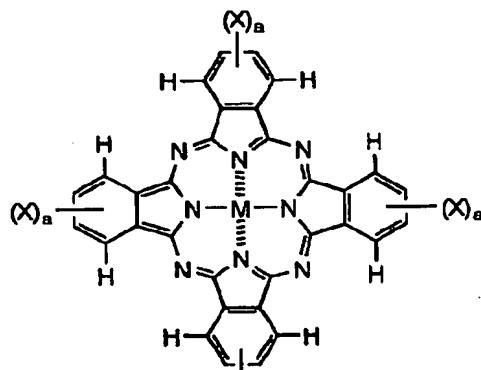
16



化合物 No.	M	(X)a X	a
AII-1	Cu		1
AII-2	Cu		1
AII-3	Cu		1
AII-4	Cu		1
AII-5	Cu		1
AII-6	Cu		1
AII-7	Cu		1
AII-8	Cu		1

【0043】

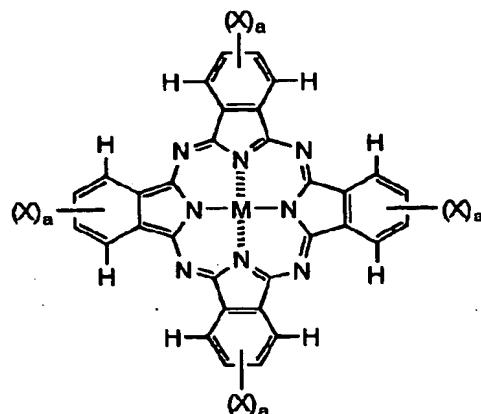
【表2】



化合物 No.	M	$(X)_a$ X	a
AII-9	Cu	$\text{OC}_4\text{H}_9$ $-\text{SO}_2-$ $(\text{f})\text{C}_8\text{H}_{17}$	1
AII-10	Cu	$-\text{SO}_2-$ $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$	1
AII-11	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	1
AII-12	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\text{C}}} \text{CH}-\overset{\text{C}_4\text{H}_9}{\text{C}}$	1
AII-13	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_{13}(n)$	1
AII-14	Cu	$-\text{SO}_2-\text{C}_4\text{H}_9(n)$	2
AII-15	Cu	$-\text{SO}_2-$ $\text{C}_4\text{H}_9(\text{f})$	1
AII-16	Cu	$-\text{SO}_2-$ H	1

【0044】

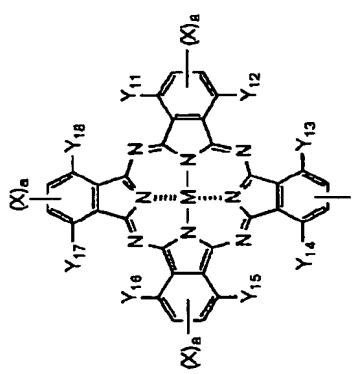
【表3】



化合物 No.	M	X	a
AII-17	Cu	$-\text{SO}_2(\text{CH}_2)_3\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	1
AII-18	Cu	$-\text{SO}_2(\text{CH}_2)_3\text{CO}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	1
AII-19	Cu	$-\text{SO}_2(\text{CH}_2)_3\text{CO}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{OCH}_3$	1
AII-20	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2\text{CO}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)-\text{C}_4\text{H}_9$	1
AII-21	Cu	$-\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7\text{OC}_6\text{H}_4\text{O})_3\text{SO}_3^{\ominus}\text{N}^{\oplus}(\text{C}_6\text{H}_{13})_3$	1
AII-22	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCNH}-\text{C}_6\text{H}_5$	1
AII-23	Cu	$-\text{SO}_2(\text{CH}_2)_3\text{OCNH}-\text{C}_6\text{H}_5$	1

【0045】

【表4】



表中、(Y<sub>11</sub>、Y<sub>12</sub>)、(Y<sub>13</sub>、Y<sub>14</sub>)、(Y<sub>15</sub>、Y<sub>16</sub>)、(Y<sub>17</sub>、Y<sub>18</sub>) の各組の具体例は、それぞれ独立に順不同である。

化合物 No.	M	X	Y <sub>11</sub> 、Y <sub>12</sub>	Y <sub>13</sub> 、Y <sub>14</sub>	Y <sub>15</sub> 、Y <sub>16</sub>	Y <sub>17</sub> 、Y <sub>18</sub>	a
All-24	Cu	<chem>-SO2NH-c1ccc(cc1)N(c2ccc(cc2)S(=O)(=O)C3)C4=CC=C(C=C4)C=C3</chem>	H, Cl	H, Cl	H, Cl	H, Cl	1
All-25	Cu	<chem>-SO2N(CCOC(C)C)c1ccc(cc1)OCC(C)C</chem>	H, Cl	H, Cl	H, Cl	H, Cl	1
All-26	Cu	<chem>-SO2N(CCOC(C)C)c1ccc(cc1)OCC(C)C</chem>	H, Cl	H, Cl	H, Cl	H, Cl	1
All-27	Cu	<chem>-SO2c1ccc(cc1)OCC(C)C</chem>	Cl, Cl	Cl, Cl	Cl, Cl	Cl, Cl	1
All-28	Cu	<chem>-SO2c1ccc(cc1)OCC(C)C</chem>	H, Cl	H, Cl	H, Cl	H, Cl	1

#### 【0046】－その他の着色剤－

フタロシアニン着色剤以外の着色剤として、従来公知の着色剤を併用することができる。併用できるその他の着色剤は水性媒体に溶けないことが必須である。その他の着色剤は油溶性ポリマーや疎水性高沸点有機溶媒に溶解してもしなくても良いが、着色微粒子分散物の安定性が高いことから、油溶性ポリマーや疎水性高沸点有機溶媒との相溶性が良いことが好ましい。その他の着色剤の例としては以下のものを挙げることができる。

【0047】油溶性染料として、特開2001-279141号の段落番号(0144)から(0147)までに記載のイエロー染料、マゼンタ染料、及び／又はシアン染料を用いることができる。

【0048】以下のイエロー、マゼンタ、シアンカブラーと芳香族第一級アミン現像主薬の酸化体との反応により形成される染料を用いることもできる。前記イエローカブラー、マゼンタカブラー、シアンカブラーは、特開50 2001-279141号の段落番号(0159)から

(0162)までに記載のそれぞれのカプラーを用いることができる。

【0049】一油溶性ポリマー

前記油溶性ポリマーについて詳細に説明する。前記油溶性ポリマーは、特に制限ではなく、従来公知のものを目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、ビニルポリマー、縮合系ポリマー（ポリウレタン、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレア、ポリカーボネート）を挙げる事が出来る。前記油溶性ポリマーとしては、水不溶性型、水分散（自己乳化）型、水溶性型の何れであっても良いが、着色微粒子の製造容易性、分散安定性等の点で水分散型のものが好ましい。

【0050】前記水分散型のポリマーとしては、イオン解離型のもの、非イオン性分散性基含有型のもの、あるいはこれらの混合型のもののいずれであっても良い。前記イオン解離型のポリマーとしては、三級アミノ基などのカチオン性の解離基を有するポリマーや、カルボン酸、スルホン酸などのアニオン性の解離基を含有するポリマーが挙げられる。前記非イオン性分散性基含有型のポリマーとしては、ポリエチレンオキシ基などの非イオン性分散性基を含有するポリマーが挙げられる。これらの中でも、着色微粒子の分散安定性の点で、アニオン性の解離性基を含有するイオン解離型のポリマー、非イオン性分散性基含有型のポリマー、これらの混合型のポリマーが好ましい。

【0051】前記ビニルポリマーと前記ビニルポリマーを構成するモノマーの好適な例としては、特開2001-181547号公報及び特開2001-181549号公報に記載されている。モノマーのその他の例としては、シアノ基含有ビニルモノマー（例えば、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなど）、カルボキシル基を有するモノマーでありポリマーを形成した場合にポリマー主鎖に直結しないモノマー（例えば、カルボキシエチルアクリレート、4-ビニル安息香酸、2-(2-アクリロイルオキシエチルオキシカルボニル)プロパン酸など）が挙げられる。また、解離性基（あるいは解離性基に誘導できる置換基）を有する連鎖移動剤や重合開始剤、イニファーターを用いたビニルモノマーのラジカル重合や、開始剤或いは停止剤のどちらかに解離性基（あるいは解離性基に誘導できる置換基）を有する化合物を用いたイオン重合によって高分子鎖の末端に解離性基を導入したポリマーも好ましい。前記縮合系ポリマーと前記縮合系ポリマーを構成するモノマーの好適な例としては、特開2001-226613号公報に記載されている。

【0052】前記油溶性ポリマーは、必要な構成原料を1種づつ用いても良いし、種々の目的（例えば、ポリマーのガラス転移温度（T<sub>g</sub>）の調整や溶解性、フタロシアニン着色剤との親和性、フタロシアニン着色剤との相溶性、分散物の安定性）に応じて、それぞれ2種以上を

任意の割合で用いる事ができる。

【0053】前記油溶性ポリマーの中でも、前記解離性基を有するものが好ましく、前記解離性基としてカルボキシル基及びスルホン酸基の少なくとも一方を有するものがより好ましく、前記解離性基としてカルボキシル基を有するものが特に好ましい。

【0054】また前記の各ポリマーの重合後に、ヒドロキシ基、アミノ基等の反応性基に対し、酸無水物（例えば無水マレイン酸）等の反応によって解離基を導入できる化合物を作用させて導入する事もできる。前記解離性基の含量としては、0.1～3.0mmol/gが好ましく、0.2～2.0mmol/gがより好ましい。なお、前記解離性基の含量が、少ない場合にはポリマーの自己乳化性が小さく、多い場合には水溶性が高くなり、染料の分散に適さなくなる傾向がある。

【0055】なお、前記解離基として、前記アニオン性の解離基としては、更に、アルカリ金属（例えばNa、Kなど）又はアンモニウムイオンの塩などであってもよく、前記カチオン性の解離基としては、更に、有機酸（例えば、酢酸、プロピオン酸、メタンスルホン酸）や無機酸（塩酸、硫酸など）の塩であってもよい。

【0056】前記油溶性ポリマーの重量平均分子量（M<sub>w</sub>）としては、通常1000から200000であり、2000～50000が好ましい。分子量が1000未満であると、安定な着色微粒子分散物を得るのが難しくなる傾向にあり、200000より大きい場合、有機溶媒への溶解性が悪くなったり、有機溶媒溶液の粘度が増加して分散し難くなる傾向がある。

【0057】前記油溶性ポリマーにおいて、フタロシアニン着色剤との親和性、フタロシアニン着色剤との相溶性の付与、優れた分散安定性付与との観点での解離基導入の容易さ等を勘案すると、特に好ましいのはビニルポリマー、ポリウレタン、またはポリエステルである。

【0058】前記ビニルポリマーの具体例としては、特開2001-181549号公報記載のP-1)～P-105)が挙げられ、それ以外に、P A-1)～P A-11)を以下に列挙する。括弧内の比は質量比を意味する。前記縮合系ポリマーの具体例は、特開2001-226613号記載のP-1)～P-38)が挙げられる。なお、本発明は、これらの具体例に何ら限定されるものではない。

【0059】P A-1) 2-カルボキシエチルアクリレート/n-ブチルメタクリレート共重合体(10:90)  
P A-2) 2-カルボキシエチルアクリレート/ジフェニルアクリラミド/イソブチルメタクリレート共重合体(15:10:75)

P A-3) 2-カルボキシエチルアクリレート/n-ブチルメタクリレート/ジフェニル-2-メタクリロイルオキシエチルホスフェート共重合体(10:60:30)  
P A-4) N-(3-カルボキシプロピル)アクリルア

ミド/tert-ブチルメタクリラミド/ブチルアクリレート共重合体 (12:18:70)

PA-5) 連鎖移動剤にメルカブト酢酸を用いたポリn-ブチルメタクリレート (3.4:96.6)

PA-6) 連鎖移動剤に2-メルカブトコハク酸を用いたイソブチルメタクリレート/ブチルアクリレート共重合体 (4:40:56)

PA-7) アクリロニトリル/メタクリロニトリル/イソプロピルメタクリレート/2-カルボキシエチルアクリレート共重合体 (40:40:15:5)

PA-8) ブチルアクリレート/n-ブチルメタクリレート共重合体 (20:80)

PA-9) N-t-ブチルアクリラミド/n-ブチルメタクリレート共重合体 (50:50)

PA-10) N-t-ブチルアクリラミド/n-ブチルアクリレート/アクリル酸共重合体 (30:67:3)

PA-11) コハク酸モノ (アクリロイルオキシエチル)/n-ブチルメタクリレート共重合体 (15:85)

【0060】—着色微粒子分散物の製造—

本発明の着色微粒子分散物は、前記フタロシアニン着色剤と前記油溶性ポリマーとを水性媒体（少なくとも水を含有する液）中に着色微粒子の形で分散させることにより製造される。具体的には、例えば、予め前記油溶性ポリマーのラテックスを調製しこれに前記フタロシアニン着色剤を含浸させる方法、あるいは共乳化分散法などが挙げられる。これらの中でも、前記共乳化分散法が好ましい。前記共乳化分散法としては、前記油溶性ポリマーと前記フタロシアニン着色剤とを含有する有機溶媒に水を添加すること、及び、水中に該有機溶媒を添加すること、のいずれかにより、該有機溶媒を乳化させ微粒子化させる方法が好適に挙げられる。

【0061】なお、前記ラテックスとは、水性媒体に不溶な前記油溶性ポリマーが微細な粒子として水性媒体中に分散したものを意味する。前記分散の状態としては、前記油溶性ポリマーが前記水性媒体中に乳化されているもの、乳化重合されたもの、ミセル分散されたもの、あるいは前記油溶性ポリマーが分子中に部分的に親水的な構造をもち分子鎖自身が分子状分散したもの、などのいずれであってもよい。

【0062】ここで、予め前記ポリマーラテックスを作成し、これに前記フタロシアニン着色剤を含浸する方法について説明する。この方法の第一の例は、ポリマーラテックスを調製する第一の工程と、有機溶剤に前記フタロシアニン着色剤を分散あるいは溶解した着色剤含有液を調製する第二の工程と、前記着色剤含有液と前記ポリマーラテックスを混合し、着色微粒子分散物を調製する第三工程とを含む。この方法の第二の例は、ポリマーラテックスを調製する第一の工程と、有機溶剤に前記フタロシアニン着色剤を分散あるいは溶解した着色剤含有液を調製し、この着色剤含有液と少なくとも水を含む液と

を混合して着色剤微粒子分散液を調製する第二の工程と、前記ポリマーラテックスと前記着色剤微粒子分散液とを混合し、着色微粒子分散物を調製する第三工程とを含む。この方法の第三の例としては、特開昭55-139471号公報に記載の方法が挙げられる。

【0063】ここで、前記共乳化分散法について説明する。この方法の第一の例は、有機溶剤に前記フタロシアニン着色剤と前記油溶性ポリマーを分散あるいは溶解したポリマー着色剤混合液を調製する第一の工程と、前記ポリマー着色剤混合液と少なくとも水を含む液とを混合して着色微粒子分散物を調製する第二の工程とを含む。この方法の第二の例は、有機溶剤に前記フタロシアニン着色剤を分散あるいは溶解した着色剤含有液を調製する第一の工程と、有機溶剤に油溶性ポリマーを分散あるいは溶解したポリマー溶液を調製する第二の工程と、前記着色剤含有液と前記ポリマー溶液と少なくとも水を含む液とを混合して着色微粒子分散物を調製する第三の工程とを含む。この方法の第三の例は、有機溶剤に前記フタロシアニン着色剤を分散あるいは溶解した着色剤含有液

20 を調製し、この着色剤含有液と少なくとも水を含む液とを混合して着色剤微粒子分散液を調製する第一の工程と、有機溶剤に油溶性ポリマーを分散あるいは溶解したポリマー溶液を調製し、このポリマー溶液と少なくとも水を含む液とを混合してポリマー微粒子分散液を作製する第二の工程と、前記着色剤微粒子分散液と前記ポリマー微粒子分散液とを混合して着色微粒子分散物を調製する第三の工程とを含む。この方法の第四の例は、有機溶剤に前記フタロシアニン着色剤を分散あるいは溶解した着色剤含有液を調製し、この着色剤含有液と少なくとも水を含む液とを混合して着色剤微粒子分散液を調製する第一の工程と、有機溶剤に油溶性ポリマーを分散あるいは溶解したポリマー溶液を調製する第二の工程と、前記着色剤微粒子分散液と前記ポリマー溶液とを混合して着色微粒子分散物を調製する第三の工程とを含む。この方法の第五の例は、前記フタロシアニン着色剤と油溶性ポリマーに対し、少なくとも水を含む液とを混合して、直接、着色微粒子分散物を調製する工程である。

【0064】前記着色微粒子分散物において、前記油溶性ポリマーの使用量としては、前記フタロシアニン着色剤100質量部に対し、10~1000質量部が好ましく、50~600質量部がより好ましい。ポリマーの使用割合が10質量部未満であると、微細で安定な分散が難しくなる傾向にあり、1000質量部を超えると、着色微粒子分散液中のフタロシアニン着色剤の割合が少なくなり、着色微粒子分散液を水系インクとして使用した場合に配合設計上の余裕が無くなる傾向がある。

【0065】前記着色微粒子の着色微粒子分散物における含有量としては、1~45質量%が好ましく、2~30質量%がより好ましい。前記含有量は、希釈、蒸発、50 限外濾過等により適宜調整することができる。前記着色

微粒子の平均粒径としては、1～500nmが好ましく、3～300nmがより好ましく、3～200nmが特に好ましい。粒径分布に関しては特に制限はなく、広い粒径分布を持つものでも単分散の粒径分布を持つものでもよい。前記粒径、前記粒径分布は、遠心分離、濾過等の手段により、調整することもできる。

#### 一有機溶剤-

前記着色微粒子分散物を製造する際に用いる有機溶剤としては、特に制限はなく、前記フタロシアニン着色剤や前記油溶性ポリマーの溶解性に基づいて適宜選択することができ、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン等のケトン系溶剤、メタノール、エタノール、2-ブロパノール、1-ブロパノール、1-ブタノール、tert-ブタノール等のアルコール系溶剤、クロロホルム、塩化メチレン等の塩素系溶剤、ベンゼン、トルエン等の芳香族系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソプロピルなどのエスチル系溶剤、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系溶剤、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル等のグリコールエーテル系溶剤、などが挙げられる。有機溶剤は単独で用いても良いし2種以上を併用しても良い。また前記染料やポリマーの溶解性によっては、水との混合溶媒であっても良い。

【0066】前記有機溶剤の使用量としては、本発明の効果を害しない範囲内であれば特に制限はないが、前記油溶性ポリマー100質量部に対し、10～2000質量部が好ましく、100～1000質量部がより好ましい。前記有機溶剤の使用量が、10質量部未満であると、着色微粒子の微細で安定な分散が難しくなる傾向があり、2000質量部を超えると、前記有機溶剤を除去するための脱溶媒と濃縮の工程が必須かつ煩雑となり、かつ配合設計上の余裕がなくなる傾向がある。

【0067】前記有機溶剤は、有機溶剤の蒸気圧が水より大きい場合には、着色微粒子分散物の安定性及び安全衛生上の観点から有機溶剤を除去するのが好ましい。有機溶剤を除去する方法は溶剤の種類に応じて各種の公知の方法を用いることが出来る。即ち、蒸発法、真空蒸発法、限外濾過法等である。この有機溶剤の除去工程は乳化直後、出来るだけ速やかに行うのが好ましい。

#### 【0068】-添加剤-

本発明の着色微粒子分散物は、本発明の効果を害しない範囲内において、目的に応じて適宜選択した添加剤を含んでいてもよい。前記添加剤としては、例えば、中和剤、疎水性高沸点有機溶媒、分散剤、分散安定剤などが挙げられる。

【0069】前記中和剤は、前記油溶性ポリマーが未中和の解離性基を有する場合に、着色微粒子分散物のpH調節、自己乳化性調節、分散安定性付与等の点で好適に使用することができる。前記中和剤としては、有機塩

基、無機アルカリなどが挙げられる。

【0070】前記有機塩基としては、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、ジメチルエタノールアミンなどが挙げられる。前記無機アルカリとしては、アルカリ金属の水酸化物（例えば、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カリウムなど）、炭酸塩（例えば、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウムなど）、アンモニアなどが挙げられる。前記中和剤は、着色微粒子分散物における分散安定性を向上させる観点からは、pH4.5～10.0となるよう添加するのが好ましく、pH6.0～10.0となるよう添加するのがより好ましい。

【0071】前記疎水性高沸点有機溶媒は、着色微粒子分散物の粘度、比重、及び印字性能の調整などに用いられる。前記疎水性高沸点有機溶媒としては、疎水性であり、沸点が150℃以上のものが好ましく、170℃以上のものがより好ましい。ここで「疎水性」とは、25℃における蒸留水に対する溶解度が3%以下であることをいう。また、前記疎水性高沸点有機溶媒の誘電率は3～12であるのが好ましく、4～10であるのがより好ましい。尚、ここで、誘電率とは25℃における真空に対する比誘電率をいう。前記疎水性高沸点有機溶媒としては、米国特許第2,322,027号明細書、特願平2000-78531号明細書に記載等に記載の化合物を用いることができる。具体的には、リン酸トリエステル類、フタル酸ジエステル類、アルキルナフタレン類、安息香酸エステル類などが挙げられる。これらは、目的に応じ、常温で液体、固体の何れのものも使用できる。前記高沸点溶剤の使用量としては、本発明の効果を害しない範囲内であれば特に制限はないが、前記油溶性ポリマー100質量部に対し、0～1000質量部が好ましく、0～300質量部がより好ましい。

【0072】前記分散剤及び/または分散安定剤は前記ポリマー-ラテックス、前記着色剤含有液、前記ポリマー着色剤混合液、前記着色剤微粒子分散液、前記ポリマー溶液、少なくとも水を含む液等のいずれに添加してもよいが、前記ポリマー-ラテックス及び/または着色剤微粒子分散液を調製する前工程の、前記着色剤含有液、水を含む溶液に添加するのが好ましい。前記分散剤、分散安定剤としては、カチオン、アニオン、ノニオン系の各種界面活性剤、水溶性または水分散性の低分子化合物、オリゴマー等が挙げられる。前記分散剤、分散安定剤の添加量としては、前記フタロシアニン着色剤と前記油溶性ポリマーとの合計に対し、0～100質量%であり、0～20質量%が好ましい。

#### 【0073】-着色微粒子分散物の用途-

本発明の着色微粒子分散物は、各種分野において使用することができるが、筆記用水性インク、水性印刷インク、情報記録用インク等に好適であり、以下の本発明のインクジェット用インクに特に好適に使用することができる。

きる。

【0074】前記着色微粒子分散物を、筆記用水性インク、水性印刷インク、情報記録用インク等のインクとして使用する場合、該インクの被記録材としては、特に制限はなく公知の材料が挙げられるが、例えば、普通紙、樹脂コート紙、インクジェット専用紙、フィルム、電子写真共用紙、布帛、ガラス、金属、陶磁器等が挙げられる。

【0075】(インクジェット用インク、インクジェット記録方法、及び被記録材) 本発明のインクジェット用インクは、前記本発明の着色微粒子分散物を含有してなり、更に必要に応じて適宜選択したその他の添加剤を含有してなる。なお前記その他の添加剤としては、乾燥防止剤、浸透促進剤、酸化防止剤、防黴剤、pH調整剤、表面張力調整剤、消泡剤、粘度調整剤、分散剤、分散安定剤、防錆剤、キレート剤等の公知添加剤が挙げられ、これらは特開2001-279141号の段落番号(0217)から(0226)までに記載のものを用いることができる。本発明のインクジェット記録用インクは、特開2001-279141号の段落番号(0247)に記載のものを用いることができる。

#### 【0076】-その他の添加剤-

添加剤として、水溶性有機溶剤、表面張力調整剤、粘度調整剤、分散剤、分散安定剤、酸化防止剤、防黴剤、防錆剤、pH調整剤、消泡剤、キレート剤、紫外線吸収剤等を適宜選択して適量使用することができる。これらの添加剤は、特開2001-181549号公報などに記載されている公知の化合物を使用することができる。水溶性有機溶剤は乾燥防止剤や浸透促進剤の目的で使用される。水溶性有機溶剤としては水より蒸気圧の低い水溶性有機溶剤が好ましい。具体的な例としてはエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、チオジグリコール、ジチオジグリコール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、1,2,6-ヘキサントリオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ジエタノールアミン等に代表される多価アルコール類、アミルアルコール、フルフリルアルコール、ジアセトンアルコール、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル等に代表される置換あるいは無置換の脂肪族一価アルコール類、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N-エチルモルホリン等の複素環類、スルホラン、ジメチルスルホキシド、3-スルホレン等の含硫黄化合物が挙げられる。これらのうち多価アルコール類と置換あるいは無置換の脂肪族一価アルコール類が好ましく、グリセリン、ジエチレングリコール等の多価アルコール類とがより好ましい。また上記の前記水溶性有機溶剤は単独で用いてもよいし、2種以上併用してもよい。これらの水溶

性有機溶剤はインク中に5~60質量%含有することが好ましく、7~50質量%含有することがさらに好ましく、10~40質量%含有することが特に好ましい。

【0077】表面張力調整剤としてはノニオン、カチオニあるいはアニオン界面活性剤が挙げられる。例えばアニオン系界面活性剤としては、脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルアリールスルホン酸塩(例えば、アルキルベンゼンスルホン酸塩、石油スルホン酸塩など)、ジアルキルスルホカハク酸塩、アルキルリン酸エステル塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩等を挙げることができ、ノニオン系界面活性剤としては、アセチレン系ジオール(例えば、2,4,7,9-テトラメチル-5-デシ-4,7-ジオールなど)、ポリオキシエチレンアルキルエーテル(例えば、ポリオキシエチレンデシルエーテル、アセチレン系ジオールのエチレンオキシド付加物など)、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、グリセリン脂肪酸エステル、オキシエチレンオキシプロピレンブロックポリマー等を挙げができる。また、N,N-ジメチル-N-アルキルアミノキシドのようなアミンオキシド型の両性界面活性剤等も好ましい。更に、特開昭59-157,636号の第(37)~(38)頁、リサーチディスクロージャーNo.308119(1989年)記載の界面活性剤として挙げたものも使うことができる。インクからの析出や分離が起こりにくく、発泡性が少なくないことから、疎水性部位が2本鎖あるいは疎水性部位が分岐しているアニオン性界面活性剤や疎水性部位の中央付近に親水性基を有するアニオン性界面活性剤、疎水性部位が2本鎖あるいは疎水性部位が分岐しているノニオン性界面活性剤(例えば、2-ブチルオクタン酸のポリエチレンオキシドの片末端エステル、ウンデカン-6-オールのポリエチレンオキシド付加物など)、疎水性部位の中央付近に親水性基を有するノニオン性界面活性剤(例えば、アセチレン系ジオールのエチレンオキシド付加物(SURFYNOLシリーズ(Air Products & Chemicals社))が好ましく、中でも、分子量200以上1000以下のものが好ましく、分子量300以上900以下のものが更に好ましく、分子量400以上900以下のものが特に好ましい。

【0078】本発明のインクの表面張力はこれらを使用してあるいは使用しないで20~60mN/mが好ましい。さらに25~45mN/mが好ましい。本発明のインクの粘度は30mPa·s以下が好ましい。更に20mPa·s以下に調整することがより好ましく、粘度を調整する目的で粘度調整剤が使用されることがある。粘度調整剤としては、例えば、セルロース類、ポリビニルアルコールなどの水溶性ポリマー等があげられる。分散

剤、分散安定剤、酸化防止剤、防黴剤、防錆剤、pH調整剤、消泡剤、キレート剤、紫外線吸収剤等の添加剤は、特開2001-181549号公報などに記載されている公知の化合物を使用することができる。

—被記録材—

本発明のインクを用いたインクジェット記録方法に使用される被記録材としては、普通紙、コート紙、プラスチックフィルム等が挙げられる。被記録材としてコート紙を用いると、画質が向上するので好ましい。被記録材に関しては、特開2001-181549号公報、特開2001-279141号の段落番号(0228)から(0246)に記載されているものを用いることができる。

【0079】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。なお、以下において「部」及び「%」は、特に断りがない限り、「質量部」及び「質量%」を表す。

(実施例1)

—製造例1(着色微粒子分散物(B-1)の調製)—  
テトラヒドロフラン4部、tert-ブタノール6部、油溶性ポリマー(PA-6)1.5部、及びフタロシアニン着色剤(AII-19)0.5部の混合溶液に、2mol/Lの水酸化ナトリウムを油溶性ポリマーの酸が中和される量だけ徐々に加えた後、70℃まで昇温させた。その後、攪拌しながら、水30部を徐々に添加し転相乳化した。この液を減圧下30℃で濃縮し、固形分16%の着色微粒子分散物を調製した。着色微粒子分散物中の着色微粒子の粒径は、体積平均径で23nmであった(マイクロトラックUPA150;日機装(株)社製で測定)。以下、これを着色微粒子分散物(B-1)と略記する。

【0080】—製造例2(着色微粒子分散物(B-2)の調製)—

酢酸エチル3部、シクロヘキサン0.5部、油溶性ポリマー(PA-1)1.4部、フタロシアニン着色剤(AII-19)0.6部の混合溶液を調製した。一方、前記油溶性ポリマーの酸が中和される量の2mol/L水酸化ナトリウム、水15部、及びジ(2-エチルヘキシル)スルホコハク酸ナトリウム0.3部の混合液を調整した。前記2種の混合液を合わせ、ホモジナイザーにて混合乳化した後、減圧下30℃で濃縮し、固形分13.3%の着色微粒子分散物を調製した。着色微粒子

分散物中の着色微粒子の粒径は、体積平均径で74nmであった。以下、これを着色微粒子分散物(B-2)と略記する。

—製造例3(着色微粒子分散物(B-3)の調製)—  
酢酸エチル3部、シクロヘキサン0.5部、油溶性ポリマー(PA-10)0.8部、フタロシアニン着色剤(AII-19)0.6部、疎水性高沸点有機溶媒(S-1)0.4部の混合溶液を調製した。一方、前記油溶性ポリマーの酸が中和される量の2mol/L水酸化ナトリウム、水15部、及びジ(2-エチルヘキシル)スルホコハク酸ナトリウム0.3部の混合液を調整した。前記2種の混合液を合わせ、ホモジナイザーにて混合乳化した後、減圧下30℃で濃縮し、不揮発分14.0%の着色微粒子分散物を調製した。着色微粒子分散物中の着色微粒子の粒径は、体積平均径で82nmであった。以下、これを着色微粒子分散物(B-3)と略記する。

【0081】—製造例4(着色微粒子分散物(B-4)の調製)—

フタロシアニン着色剤(AII-21)6.4部、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム7.0部、油溶性ポリマー(PA-9)7.8部を疎水性高沸点有機溶媒(S-1)5.0部、及び酢酸エチル50部中に70℃にて溶解させた。この液に400部の脱イオン水をマグネチックスターラーで攪拌しながら添加し、水中油滴型の粗粒子分散物を作製した。次に、この粗粒子分散物をマイクロフリーダイザー(MICROFLUIDEX IN C)にて600barの圧力で5回通過させることで微粒子化を行った。更に、出来上がった乳化物をロータリーエバボレーターにて160部に濃縮した。着色微粒子分散物中の着色微粒子の粒径は、体積平均径で35nmであった。以下、これを着色微粒子分散物(B-4)と略記する。

【0082】—製造例4~10—

製造例1の類似の方法で、製造例5を、製造例2の類似の方法で、製造例6を、製造例3の類似の方法で、製造例7から10を製造した。用いた油溶性ポリマー及びフタロシアニン着色剤を表5に示す。「分散」は凝集が殆どなく、かつ、粒径(体積平均径)が500nm以下のものを良好とした。

【0083】

【表5】

表5

製造例	油溶性ポリマー	油溶性染料	疎水性高沸点 有機溶媒	分散	粒径 (nm)	備考
1	PA-6	AII-19	—	良好	23	(本発明)
2	PA-1	AII-19	—	良好	74	(本発明)
3	PA-9	AII-19	S-1	良好	82	(本発明)
4	PA-10	AII-21	S-1	良好	35	(本発明)
5	P-7 <sup>記1)</sup>	AII-17	—	良好	53	(本発明)
6	P-15	AII-17	—	良好	80	(本発明)
7	PA-9	AII-21	S-1,S-2 <sup>記2)</sup>	良好	78	(本発明)
8	PA-9	AII-3	S-1,S-2 <sup>記2)</sup>	良好	75	(本発明)
9	PA-9	AII-7	S-1,S-2 <sup>記2)</sup>	良好	80	(本発明)
10	PA-9	DD-1	S-1,S-2 <sup>記2)</sup>	良好	72	(比較例)

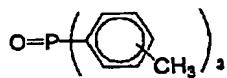
記1) 特開2001-226613号記載の化合物P-7)

記2) S-1とS-2は次の重量比で用いた。S-1:S-2=36:64

【0084】

【化5】

S-1

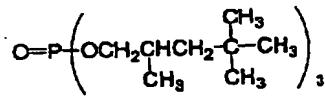


【0085】

【化6】

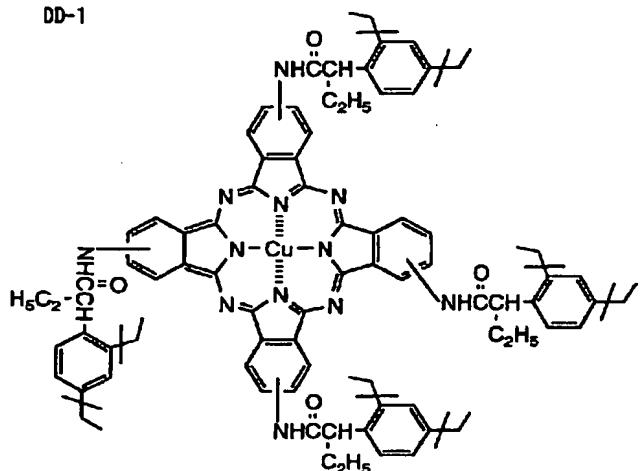
20

S-2

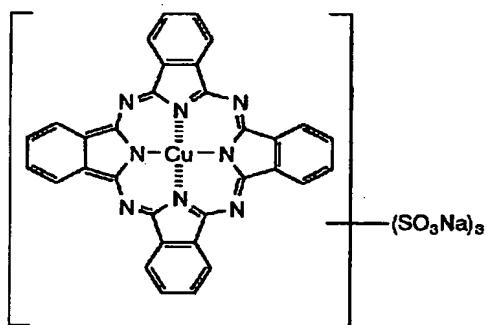


35  
DD-1

36



DD-2



【0086】表5の結果から明らかなように、凝集が無く、粒径の小さな着色微粒子分散物が製造できる。

## 【実施例2】

・着色微粒子分散物 (B-1)	50部
・ジエチレングリコール	8部
・テトラエチレングルコールモノブチルエーテル	2部
・グリセリン	5部
・ジエタノールアミン	1部
・ポリエチレングルコール (平均エチレンオキシド繰り返し数10) の方末端2-ブチルオクタン酸エステル	1 g
・水	全体で100部になる量

【0087】<インク02の作製>前記インク01の作製において、前記着色微粒子分散物 (B-1) を、前記実施例1の製造例2で調製した着色微粒子分散物 (B-2) に代えた以外は、前記インク01の作製と同様にし

\* <インク01の作製>下記の素材を混合し、0.45μmのフィルターによって濾過し、水性のインクジェット

\*30 記録用インク01を調製した。

※て水性のインクジェット記録用インク02を調製した。

40 <インク03の作製>下記の素材を混合し、0.45μmのフィルターによって濾過し、水性のインクジェット

記録用インク03を調製した。

・着色微粒子分散物 (B-3)	50部
・ジエチレングリコール	8部
・テトラエチレングルコールモノブチルエーテル	2部
・グリセリン	5部
・ジエタノールアミン	1部
・オルフィンE1010	0.8 g
・ポリエチレングルコール (平均エチレンオキシド繰り返し数10) の方末端2-ブチルオクタン酸エステル	0.5 g

## ・水

【インク04～10の作製】前記インク03の作製において、前記着色微粒子分散物（B-3）を、前記実施例1の製造例4～10で調製した着色微粒子分散物（B-4）～（B-10）に各々代えた以外は、前記インク03の作製と同様にして水性のインクジェット記録用インク

・水溶性染料DD-2	4部
・ジエチレングリコール	8部
・テトラエチレングルコールモノブチルエーテル	5部
・グリセリン	5部
・ジエタノールアミン	1部
・ポリエチレングルコール（平均エチレンオキシド繰り返し数10）	
の方末端2-ブチルオクタン酸エステル	1g
・水	

## 【0088】一画像記録及び評価-

作製したインク01～11を、インクジェットプリンタ-PM-670C (EPSON (株) 製) のカートリッジに充填し、同機を用いて、PPC用普通紙とインクジェットペーパーフォト光沢紙EX (富士写真フィルム (株) 製) に画像を記録し、以下の評価を行った。評価結果を表6に示した。

【0089】<印刷性能評価>カートリッジをプリンタにセットし、全ノズルからのインクの吐出を確認した後、A4用紙10枚に画像を出力し、印字の乱れを以下の基準で評価した。

A：印刷開始から終了まで印字の乱れが無かった。  
B：印刷開始から終了までに時々印字の乱れが発生した。

C：印刷開始から終了まで印字の乱れがあった。

【0090】<紙依存性評価>前記フォト光沢紙に形成した画像とPPC用普通紙に形成した画像との色調を比較し、両画像間の差が殆どない場合をA、両画像間の差が小さい場合をB、両画像間の差が大きい場合をCとして、三段階で評価した。

【0091】<耐水性評価>前記画像を形成したフォト光沢紙を、1時間室温乾燥した後、30秒間水に浸漬し、室温にて自然乾燥させ、滲みを観察した。滲みがないものをA、滲みが僅かに生じたものをB、滲みが多いものをCとして、三段階で評価した。

【0092】<耐光性評価>前記画像を形成したフォト光沢紙に、ウェザーメーター (アトラスC. I 65) を用いて、キセノン光 (85000lx) を4日間照射

20

30

40

## 全体で100部になる量

\* ク04～10を各々調製した。

【インク11の作製】下記の素材を混合し、0.45μmのフィルターによって濾過し、水性のインクジェット記録用インク01を調製した。

## 全体で100部になる量

し、キセノン照射前後の画像濃度を反射濃度計 (X-Rite 310TR) を用いて測定し、色素残存率として評価した。尚、前記反射濃度は、1.1.5及び2.0の3点で測定した。いずれの濃度でも色素残存率が80%以上の場合をA、1または2点が80%未満をB、全ての濃度で80%未満の場合をCとして、三段階で評価した。

<オゾン耐性>耐オゾン性については、オゾン濃度1.0ppmの条件下に試料を3日間保存する前後での濃度を、X-rite 310にて測定し染料残存率を求め評価した。色素残存率が90%以上の場合をA、89～80%をB、79～70%未満をC、69～50%をD、49%未満をEとして五段階で評価した。

【0093】<酸化電位>酸化電位の値は、染料を一定量（分子量に換算）秤量して、0.1moldm<sup>-3</sup>の過塩素酸テトラブロピルアンモニウムを支持電解質として含むN,N-ジメチルホルムアミド中（色素の濃度は0.001moldm<sup>-3</sup>）で直流ポーラログラフィーにより測定した。ポーラログラフィー装置には、作用極として炭素 (GC) 電極を、対極として回転白金電極を用いて、酸化側（貴側）に掃引して得た酸化波を直線近似してそのピーク値との交点と残余電流値との交点の中点を酸化電位の値 (vs SCE) とした。実施例に用いたフタロシアニン化合物及び比較化合物の測定結果を下記表6に示す。

【0094】

【表6】

表6

インクNo.	染料	印刷性能	紙依存性	耐水性	耐光性	暗熱堅牢性	オゾン耐性	酸化電位	備考	
									堅牢性	耐性
1	AII-19	A	A	A	A	A	A	1.16	(本発明)	
2	AII-19	A	A	A	A	A	A	1.16	(本発明)	
3	AII-19	A	A	A	A	A	A	1.16	(本発明)	
4	AII-21	A	A	A	A	A	A	1.27	(本発明)	
5	AII-17	A	A	A	A	A	A	1.15	(本発明)	
6	AII-17	A	A	A	A	A	A	1.15	(本発明)	
7	AII-21	A	A	A	A	A	A	1.27	(本発明)	
8	AII-3	A	A	A	A	A	A	1.25	(本発明)	
9	AII-12	A	A	A	A	A	A	1.16	(本発明)	
10	DD-1	A	A	A	A	A	E	0.75	(比較例)	
11	DD-2	A	B	C	B	A	E	0.75	(比較例)	

【0095】表6の結果から明らかなように、実施例のインクジェット記録用インクは、印字適性に優れ、発色性・色調に優れ、紙依存性がなく、耐水性、耐光性、暗熱堅牢性、オゾン耐性に優れていた。

【0096】(実施例3) 以下のように4色のインクセットを作成してフルカラー画像を記録し、前記実施例2と同様にして評価を行ったところ、硬化性、色調、耐水性、耐光性のどれも優れていた。

<シアンインク>フタロシアニン着色剤 (AII-21)

6. 4部、油溶性ポリマー (PA-9) 7. 8部を疎水性高沸点有機溶媒 (S-1) 5. 0部、酢酸エチル5.0部の混合物を70℃にて加熱溶解させた後に、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム7.0部を加えた。この液に400部の脱イオン水をマグネチックスターラーで攪拌しながら添加し、水中油滴型の粗粒子分散物を作製した。次に、この粗粒子分散物をマイクロフルイダイザー (MICROFLUIDEX INC) にて600barの圧力で5回通過させることで微粒子化を行った。更に、出来上がった乳化物をロータリーエバボレーターに

て107部に濃縮した。得られた着色微粒子分散物6.3部にジエチレングリコール8部、テトラエチレングルコールモノブチルエーテル2部、グリセリン5部、ジエタノールアミン1部、オルフィンE1010 0.8部、ポリエチレングルコール(平均エチレンオキシド繰り返し数10)の方末端2-ブチルオクタン酸エステル0.5部、水全体で100部になる量を混合し、0.45μmのフィルターによって濾過し、水性のインクジェット記録用シアンインクを調製した。

【0097】<イエローインク>前記シアンインクの調製においてフタロシアニン着色剤 (AII-21) 6.4部を着色剤Y-1 4.5部に代えた他は前記シアンインクの調製と同様にしてイエローインクを作成した。

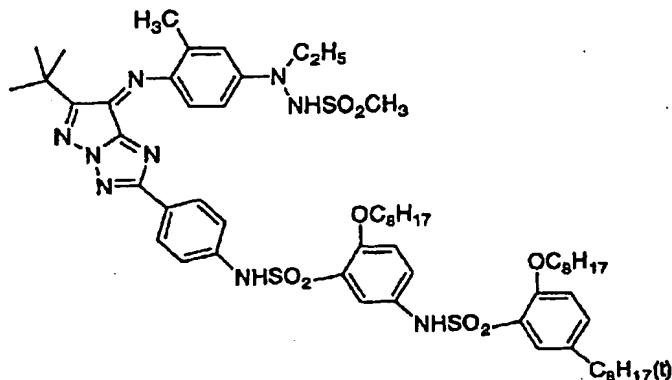
<マゼンタインク>前記シアンインクの調製においてフタロシアニン着色剤 (AII-21) 6.4部を着色剤M-1 3.4部に代えた他は前記シアンインクの調製と同様にしてマゼンタインクを作成した。

【0098】

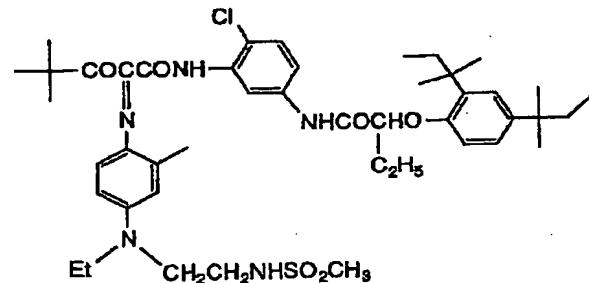
【化7】

41  
M-1

42



Y-1



【0099】<ブラックインク>前記シアンインクの調製においてフタロシアニン着色剤(AII-21)6.4部をフタロシアニン着色剤(AII-21)3.2部、着色剤Y-12.2部、着色剤M-11.7部、に代えた他は前記シアンインクの調製と同様にしてブラックインクを作成した。

(画像記録及び評価) 作製したインクセットを、実施例2と同様にして評価を行った。乾燥性評価、細線の滲み評価、擦過性評価については以下の方法で評価した。

【0100】<乾燥性評価>画像を印字した直後に、画像部を指で触れて、生じた汚れを目視にて評価した。

<細線の滲み評価>イエロー、マゼンタ、シアン及びブラックの細線パターンを印字し、目視にて評価した。

<耐擦過性評価>画像印字後、30分間経時した画像に\*

\*について、消しゴムで擦って、画像部の濃度変化の有無を目視にて評価し、濃度変化が殆ど確認されないものを優れているとした。実施例のインクは、印字適性に優れ、発色性・色調に優れ、紙依存性がなく、耐水性、耐光性、暗熱堅牢性、乾燥性、耐擦過性評価に優れ、オゾン耐性が良好で、細線の滲みがなく優れていた。

30 【0101】

【発明の効果】本発明によると、ノズル等を用いて印字等を行った際、ノズル先端で目詰まりを起こすことがなく、紙依存性がなく、任意に選択した紙に印字した際の耐水性、擦過性、耐光性にも優れるインクジェット記録用インク及びインクジェット記録方法を提供することができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.  
C 0 9 D 11/00

識別記号

F I  
B 4 1 J 3/04

テマコード(参考)

1 0 1 Y

F ターム(参考) 2C056 EA13 FC01  
2H086 BA53 BA55  
4J039 AD10 AE03 AE04 AE06 AE08  
BC06 BC20 BC33 BC54 BC55  
BC60 BC61 BE01 CA06 EA36  
EA38 EA41 EA45 GA24